

10/031113
PCT/FR 00/01579

REC'D	14 JUL 2000
WIPO	PCT

4

FR 00/1579

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 25 MAI 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

SIEGE	
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE	26 bis, rue de Saint Petersburg 75800 PARIS Cedex 08 Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

16 JUIL 1999

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9909257

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

75 INPI PARIS

DATE DE DÉPÔT

16 JUIL 1999

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

 brevet d'invention demande divisionnaire certificat d'utilité transformation d'une demande de brevet européen brevet d'invention

Établissement du rapport de recherche

 différé immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

 oui non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

BICARBONATE D'AMINOGLUANIDINE DE PROPRIETES PARTICULIERES ET SON PROCEDE DE FABRICATION.

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADDRESSÉE

ELF ATOCHEM S.A.

DCRD/DPI
Cours Michelet - La Défense 10
92 091 PARIS LA DEFENSE Cedex

FRANCE

Attn : Doris DANG
n°du pouvoir permanent références du correspondant PG 03663 AM 1506-DD/SD

téléphone

01.49.00.70.97

 certificat d'utilité n°

date

3 DEMANDEUR (S) n°SIREN : 3 1 9 6 3 2 7 9 0

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

Forme juridique

ELF ATOCHEM S.A.

S.A.

Nationalité (s) Française

Adresse (s) complète (s)

Pays

4/8, cours Michelet, 92800 PUTEAUX

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

 oui non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

 requise pour la 1ère fois requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
(nom et qualité du signataire)

Doris DANG / Michel RIEUX

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILISATION

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

990 9257

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30 AM 1506

TITRE DE L'INVENTION :

**BICARBONATE D'AMINOGUANIDINE DE PROPRIÉTÉS PARTICULIÈRES ET SON
PROCEDE DE FABRICATION.**

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

**ELF ATOCHEM S.A.
4/8, cours Michelet
92800 PUTEAUX
FRANCE**

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

**BOSSOUTROT Jean-Michel
11, avenue de GAdagne
69230 SAINT-GENIS LAVAL
FRANCE**

**BOURDAUDUCQ Paul
8, rue des Anémones
69630 CHAPONOST
FRANCE**

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Doris DANG - Le 16 juillet 1999/Michel REEUX

BICARBONATE D'AMINOQUANIDINE DE PROPRIETES PARTICULIERES ET SON PROCEDE DE FABRICATION

La présente invention concerne un procédé de fabrication de bicarbonate d'aminoguanidine. Elle a également pour objet un bicarbonate d'aminoguanidine de propriétés particulières.

La fabrication du bicarbonate d'aminoguanidine (BAG) par réaction d'une solution aqueuse de cyanamide avec de l'hydrazine suivie d'une addition de CO₂ est connue. Comme la mise en contact du cyanamide avec de l'hydrazine en milieu alcalin conduit également à la dimérisation de la cyanamide, il est nécessaire de mettre en œuvre un gros excès de cyanamide pour atteindre un rendement en bicarbonate d'aminoguanidine convenable.

Ainsi le brevet DD 689 191 nous enseigne d'opérer avec un excès de 100 % de cyanamide (i.e. rapport molaire cyanamide/hydrazine = 2/1) pour obtenir un rendement (ramené à l'hydrazine utilisée) de 80 % en BAG, au bout de 60 heures de réaction. Un rendement en BAG d'environ 90 % peut être atteint au bout de 27 heures de réaction lorsqu'on met en œuvre des solutions concentrées en cyanamide et hydrazine avec un excès de 100 % de cyanamide (DD 730331).

Le cyanamide étant un produit très coûteux, des tentatives pour réduire cet excès ont fait l'objet de nombreux travaux.

En effet, le brevet SU 981 314 divulgue un rapport molaire, cyanamide/hydrazine compris entre 1,25 et 1,8. Il est indiqué qu'un rendement en BAG (ramené à l'hydrazine) de 95 % est obtenu avec un rapport molaire cyanamide/hydrazine de 1,8. Il nous enseigne également que les rendements chutent à 90 et 85 % pour des rapports molaires de 1,5 et 1,25 respectivement.

La même tendance a été observée par d'autres auteurs. Ainsi, une chute d'environ 12 points en rendement a été enregistrée lorsque le rapport molaire cyanamide/hydrazine passait de 1,2 à 1 (DD 249009).

L'ensemble de la littérature dans ce domaine incite l'homme de métier à travailler avec un excès de cyanamide pour obtenir un rendement élevé en bicarbonate d'aminoguanidine.

La société déposante a mis au point un procédé de fabrication de bicarbonate d'aminoguanidine à partir du cyanamide et d'hydrazine et a observé, de façon surprenante, en opérant avec un léger défaut en cyanamide par rapport à la quantité stœchiométrique, des rendements en 5 BAG aussi élevés, voire supérieurs, à ceux atteints avec des procédés mettant en œuvre un gros excès en cyanamide.

Selon la présente invention, le procédé consiste à faire réagir une solution aqueuse de cyanamide avec une solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine en présence de CO₂ caractérisé en ce que l'on opère avec un 10 léger défaut en cyanamide par rapport à la stœchiométrie.

Le rapport molaire cyanamide/hydrazine mis en jeu est de préférence compris entre 0,80 et 0,99 et avantageusement compris entre 0,85 et 0,95.

Le pH du milieu réactionnel est en général compris entre 6,5 et 8, 15 de préférence compris entre 7 et 7,3. Le pH peut être ajusté par tout moyen convenable et notamment à l'aide du CO₂.

La concentration des solutions aqueuses peut varier dans des larges limites. On préfère le plus souvent utiliser une solution aqueuse de cyanamide de concentration comprise entre 15 et 50 % en poids. La 20 concentration en hydrazine dans la solution aqueuse est avantageusement comprise entre 15 et 64 % en poids.

La température du milieu réactionnel est généralement comprise entre 35 et 70°C. Une température comprise entre 40 et 50°C a conduit à un bicarbonate d'aminoguanidine présentant une structure et des 25 propriétés spécifiques très intéressantes commercialement.

Un mode de réalisation consiste à ajuster à l'aide du CO₂ (gaz carbonique) le pH de la solution d'hydrate d'hydrazine jusqu'à la valeur souhaitée, puis à introduire une solution aqueuse de cyanamide dès que la température de la solution d'hydrazine est portée à environ quelques 30 degrés en dessous de celle choisie pour la réaction.

Le pH du milieu réactionnel est maintenu à l'aide du CO₂ à la valeur souhaitée pendant l'introduction, ou coulée, de la solution de cyanamide et toute la durée de réaction.

Un autre mod de réalisation consiste à ajouter simultanément une solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine et du gaz carbonique à une solution aqueus de cyanamide initialement portée à environ quelques degrés en dessous de celle choisie pour la réaction.

5 Quel que soit le mode de réalisation, la durée totale de la réaction est en général comprise entre 6 et 15 heures et de préférence comprise entre 7 et 10 heures. La durée de la coulée de cyanamide ou d'hydrate d'hydrazine est en général comprise entre 1 et 3 heures et de préférence voisine de 2 heures.

10 A l'issue de la réaction, le milieu réactionnel est refroidi jusqu'à la température ambiante et le bicarbonate d'aminoguanidine ainsi obtenu est essoré ou filtré et éventuellement séché.

15 Avec le procédé selon l'invention, des rendements supérieurs à 90 % et de préférence supérieurs à 95 % sont obtenus et avec une pureté supérieure à 99 %, voire même supérieure à 99,5 %.

La présente invention a également pour objet, un bicarbonate d'aminoguanidine ayant une structure et des propriétés spécifiques particulières. Il est caractérisé par un agglomérat quasi sphérique de cristaux de diamètre moyen compris entre 80 et 500 μm . L'agglomérat a 20 de préférence un diamètre moyen compris entre 100 et 250 μm , le diamètre moyen étant déterminé par la granulométrie laser.

Le bicarbonate d'aminoguanidine selon l'invention présente en outre l'avantage de se séparer facilement du milieu réactionnel par tout moyen connu, par exemple filtration ou essorage et séchage, se 25 distinguant ainsi des cristaux plaquettaires.

PARTIE EXPERIMENTALE

Exemple 1

30 On charge à température ambiante dans un réacteur d'un litre, 110,9 g d'hydrate d'hydrazine à 99,2 % de pureté (2,2 moles) et 300 g d'eau déminéralisée. Le pH de la solution aqueuse est voisin de 11. Puis on fait buller du gaz carbonique dans la solution aqueuse pendant environ 35 1 heure, ce qui représente 58 g ou 1,3 mole de CO_2 , jusqu'à l'obtention d'un pH voisin de 7, tout en portant la température de la solution à environ 40 C.

On coule ensuite pendant environ 2 heures, 171,4 g d'une solution aqueuse d cyanamide à 49 % (2 moles) tout en continuant l'addition de CO₂ de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel voisin de 7. Pendant la coulée, la température du milieu est portée à 45°C et le milieu 5 est maintenu à cette température pendant 8 heures avec ajustement du pH à une valeur voisine de 7 par petites additions de CO₂.

La quantité totale de CO₂ ajouté est de 104 g soit 2,36 moles.

A la fin de la réaction, on laisse refroidir le milieu réactionnel jusqu'à la température ambiante puis on filtre et on lave les cristaux de 10 BAG avec 250 ml d'eau et enfin on les sèche sous vide à une température comprise entre 35 et 40°C.

On obtient après séchage 260 g de cristaux de pureté 99,7 %, déterminée par dosage à l'acide perchlorique. Le rendement brut par rapport au cyanamide est de 95,6 %.

15 Les cristaux obtenus sont sous forme d'agglomérats quasi sphérique (cliché N° 1 par microscopie électronique à balayage).

Exemple 2

20 On opère comme décrit à l'exemple 1, sauf que la solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine est portée à 55°C au lieu de 40°C et que lors de l'ajout du cyanamide, le milieu réactionnel est porté à 65°C et est maintenu à cette température pendant 4 heures.

On obtient après séchage 261,1 g de cristaux sous forme de 25 plaquettes (cliché N° 2) avec une pureté de 99,6 %. Le rendement brut par rapport au cyanamide est de 96 %.

Exemple 3

30 On extrapole l'exemple 1 à l'échelle industrielle, en utilisant un réacteur de 15 m³.

Au bout de 20 minutes d'essorage, les agglomérats contiennent un taux d'humidité de 7 % seulement. A la fin de l'essorage, les agglomérats sont quasi sphériques du type de l'exemple 1 avec une distribution 35 granulométrique resserrée exempt de fines particules, inférieures à 40 µm d diamètre.

Exemple 4

On reproduit l'exemple 2 à l'échelle industrielle, en utilisant un réacteur de 15 m³.

Au bout de 3 heures d'essorage, les plaquettes contiennent un taux d'humidité de 20 % et à la fin de l'essorage, les plaquettes ont un diamètre moyen de 70 µm avec une distribution granulométrique très étalée avec 20 % de population de particules ayant un diamètre inférieur à 20 µm.

10 Exemple 5

On reprend le mode opératoire décrit à l'exemple 1 à l'exception de la durée de coulée de la cyanamide qui est de 5 heures au lieu de 2 heures et la durée de réaction après la coulée qui est réduite de 8 à 5 heures.

15 Le rendement ainsi que la pureté des cristaux BAG obtenus sont similaires à ceux de l'exemple 1. Par contre, les cristaux sont plutôt sous forme de plaquettes (cliché N° 3) et la durée d'essorage est plus importante.

20 Exemple 6

On charge à température ambiante dans un réacteur d'un litre, 171,4 g d'une solution aqueuse de cyanamide à 49 % (2 moles) et 300 g d'eau. Le pH de la solution résultante est voisin de 5. On porte ensuite la solution à 40°C, puis on ajoute en 2 heures simultanément 110,9 g d'hydrate d'hydrazine à 99,2 % (2,2 moles) et 75 g (1,7 moles) de CO₂ pour maintenir le pH à environ 7. Le milieu réactionnel est alors maintenu pendant 8 heures à 45°C avec une petite addition de CO₂ pour ajuster le pH à environ 7. La quantité totale de CO₂ ajoutée est de 94,5 g (2,15 moles).

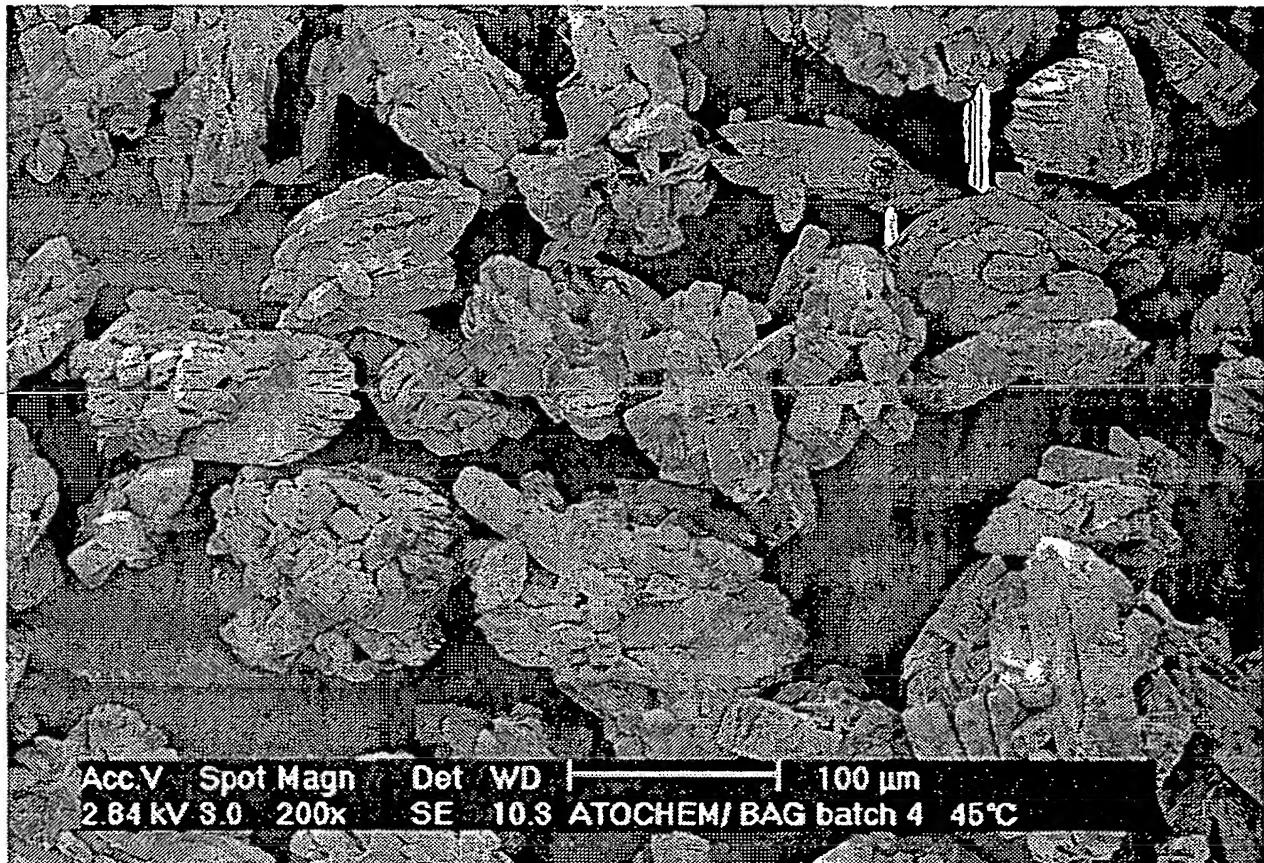
On laisse ensuite refroidir le milieu réactionnel jusqu'à la température ambiante, puis on filtre et on lave le BAG avec 250 ml d'eau. Enfin on le séche sous vide à une température comprise entre 35 et 40°C.

Après le séchage, on obtient 259 g d'agglomérats de BAG similaires à l'exemple 1, de pureté 99,6 %.

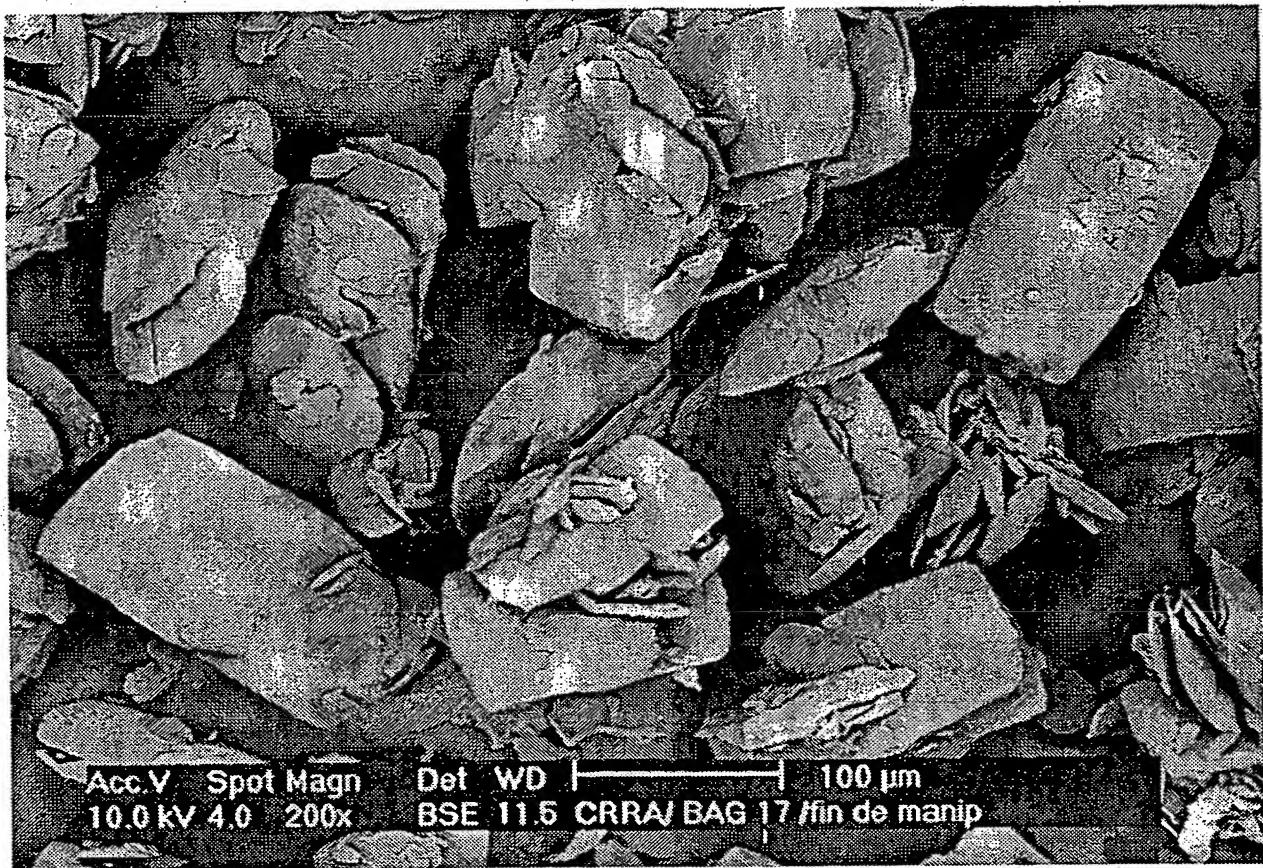
Le rendement brut en bicarbonate d'aminoguanidine est de 95,2 % par rapport au cyanamide.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de bicarbonate d'aminoguanidine à partir
5 d'une solution aqueuse de cyanamide et d'une solution aqueuse d'hydrate
d'hydrazine en présence de CO₂ caractérisé en ce que l'on opère avec un
léger défaut en cyanamide par rapport à la stœchiométrie.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le
10 rapport molaire cyanamide/hydrazine mis en jeu est compris entre 0,8 et
0,99.
3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le
rapport molaire cyanamide/hydrazine est compris entre 0,85 et 0,95.
15
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce
que la pH du milieu réactionnel est compris entre 6,5 et 8 et de préférence
compris entre 7 et 7,3.
- 20 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce
que la température du milieu réactionnel est comprise entre 35 et 70°C et
de préférence comprise entre 40 et 50°C.
- 25 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce
que l'on ajuste le pH de la solution d'hydrate d'hydrazine à l'aide du CO₂,
puis on introduit la solution aqueuse de cyanamide.
- 30 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce
que l'on ajoute simultanément une solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine
et du gaz carbonique à une solution aqueuse de cyanamide.
- 35 8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7 caractérisé en ce
que la durée de la coulée de cyanamide ou d'hydrate d'hydrazine est
comprise entre 1 et 3 heures.
9. Agglomérats quasi sphériques de cristaux de bicarbonate
d'aminoguanide de diamètre moyen compris entre 80 et 500 µm et de
préférence compris entre 100 et 250 µm.

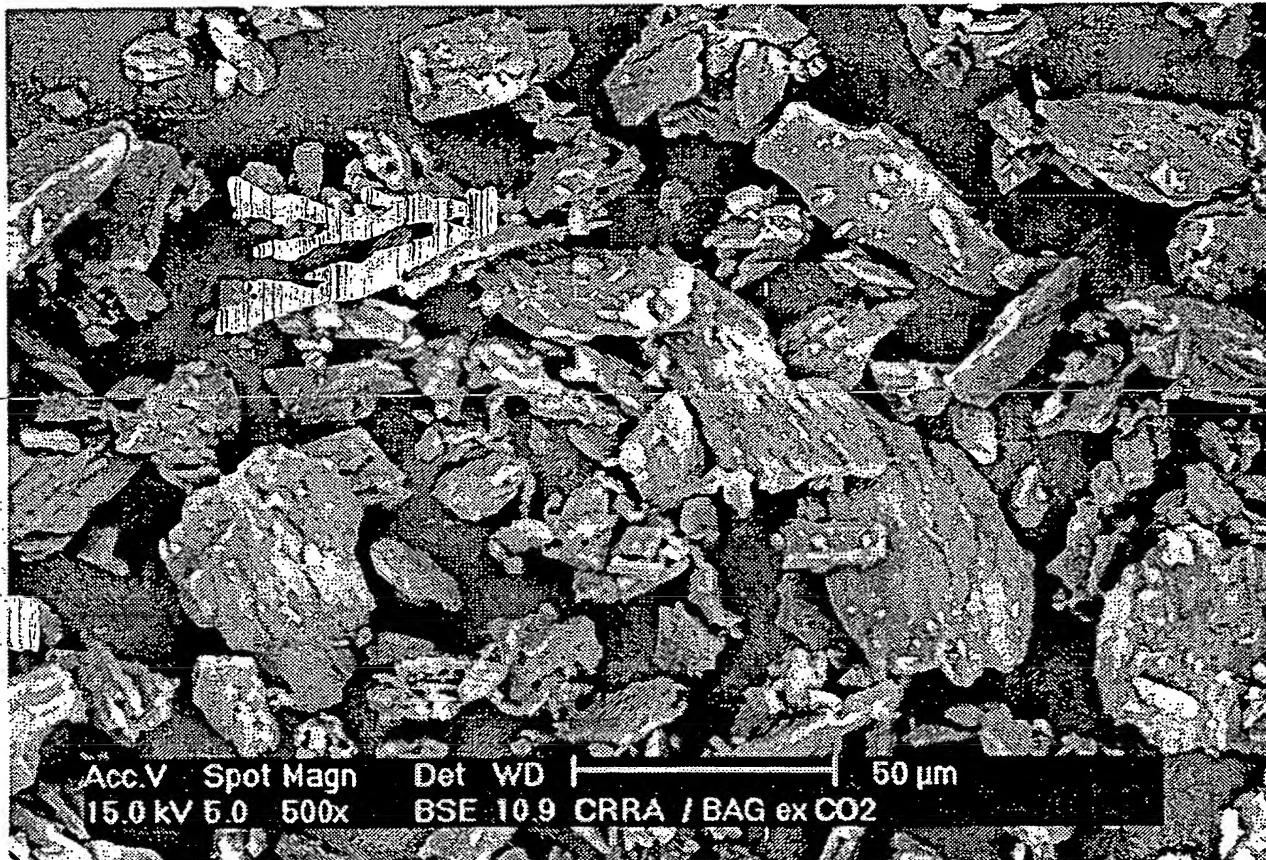


CLICHE N°1



Acc.V Spot Magn Det WD 100 μm
10.0 KV 4.0 200x BSE 11.5 CRRA/ BAG 17 /fin de manip

CLICHE N° 2



CLICHE N° 3

THIS PAGE BLANK (SPPD)